

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-324832

(43)Date of publication of application : 22.11.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 2000-143555

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.2000

(72)Inventor : SHINJO TAKASHI

(54) RESIN COMPOSITION FOR TONER, AND TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition for toner and a toner maintaining good offset resistance, low temperature fixing property and storage property and causing no fog due to production of fine powder in a developing machine.

SOLUTION: The resin composition for toner essentially comprises a polyester block copolymer having 3×10^3 to 5×10^4 weight average mol.wt. and containing polyester blocks by condensation of aliphatic diols and dicarboxylic acids and polyester blocks by condensation of alicyclic diols and dicarboxylic acids.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-324832
(P2001-324832A)

(43) 公開日 平成13年11月22日(2001.11.22)

(51) Int.Cl. ⁷	G 03 G 9/087	識別記号	P I	G 03 G 9/08	3 3 1	2 H 0 0 5	チーエー・ド(参考)
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)							
(21) 出願番号	特願2000-143555(P2000-143555)	(71) 出願人	000002174	積水化学工業株式会社			
(22) 出願日	平成12年5月16日(2000.5.16)	(72) 発明者	新築 隆	大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号			
			滋賀県甲賀郡水口町泉1259	積水化学工業株式会社			
		Fターム(参考)	2B005 A001 CA08 CA17 CA18 DM00				
			DN10 EA03 EJ08 E007				

(54) 【発明の名称】 トナー用樹脂組成物及びトナー

(57) 【要約】

【課題】 耐オフセット性、低温定着性及び保存性のいずれも良好に保持させ、且つ、現像機内で微粉の発生によるカブリを発生させないトナー用樹脂組成物及びトナーを提供する。

【解決手段】 脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロックと、脂環族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロックとを分子内に含有する重量平均分子量 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ のポリエステルブロック共重合体を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロックと、脂環族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロックとを分子内に含有する重量平均分子量 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ のポリエステルブロック共重合体を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項2】 脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロック成分10～5モル%と、脂環族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロック成分90～4モル%とを含有するポリエステルブロック共重合体からなることを特徴とする請求項1記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項3】 上記ジカルボン酸類として無水フタル酸を含有してなることを特徴とする請求項1又は2記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項4】 ガラス転移点が50℃以上であり、軟化点が130℃以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物に、ジオール成分としてビスフェノールA誘導体を含有してない炭素ポリエステル重合体を配合してなることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物を含有してなることを特徴とするトナー。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真、複写機、プリンター等を使用されるトナー用樹脂組成物及びトナーに関するものであり、詳しくは、静電荷電を現像する方式のうちのいわゆる乾式現像方式に使用されるトナー用樹脂組成物及びトナーに関するものである。

【0001】

【従来の技術】 電子写真等において静電荷電を現像する方式として、乾式現像方式が多用されている。乾式現像方式においては、通常トナーはキャリアと呼ばれる粉末あるいはガラスビーズ等との混合物によって帯電し、これが感光体上の静電荷電に電気的引力によって付着し、次に用紙上に転写され、黒ロール等によって定着されて永久可視像となる。

【0002】 定着の方法としては、トナーに対して親油性を有する材料で表面を形成した加熱ローラーの表面に、被定着シートのトナー面を圧接触させながら通過せしめることにより行なう加熱ローラー法が多用されている。この加熱ローラー法において、消費電力等の経済性を向上させるため、及び複写速度を上げるため、より低温で定着可能なトナーが求められている。

【0003】 しかしながら、上記低温定着性を改善しようとする、トナーの一部が定着ローラー表面に付着しそれが紙に再転写するといったオフセット現象が起こり易くなったり、保存性が低下してしまうといった問題

がある。

【0004】 これらの問題に対して、ビスフェノールAアルキレンオキシサイド付加物等のビスフェノールA誘導体をポリエステル樹脂のジオール成分として用いることにより、低温定着性、耐オフセット性及び保存性を改善させる多くの試みがある。しかしながら、近年、ビスフェノールAに内分泌攪乱物質の疑いが持たれ、環境にやさしい粉体であるトナーの原料として使用することが好ましくないと考えられ始めている。これに加えて、ビスフェノールA誘導体含有ポリエステル樹脂の使用が、トナーの染料や顔料の劣化や定着後の耐光性において問題を呈している。

【0005】 このような問題を有するビスフェノールA誘導体に優先して、脂環族ジオールを用いる方法が提案されている。例えば、特開平4-337741号公報には、脂環族ジオール及び脂肪族ジオールからなるジオール、芳香族ジカルボン酸及び3価以上の多価カルボン酸からなる多価カルボン酸類の縮重合により得られるポリエステル樹脂を結着材樹脂の主成分とした電子写真用トナーが開示されている。

【0006】 しかし、上記公報に開示されたトナーは、多価カルボン酸で架橋することにより、耐オフセット性は改善されるかも知れないが、低温定着性は十分なものではない。

【0007】 又、耐オフセット性と低温定着性をバランスさせて上記問題に対応しようとする試みもある。これらの試みとして、例えば、低温定着性を改善しようとするための低分子量ポリエステル樹脂と、耐オフセット性を改善しようとするための高分子量ポリエステル樹脂とをブレンドする方法がある。しかし、上記方法を用いて、低分子量ポリエステル樹脂に、脂環族ジオール及び脂肪族ジオールからなるジオール成分と、ジカルボン酸成分とをランダムに縮重合して得られるポリエステル樹脂は、低温定着性と保存性及び耐光強度と関連する特性とのバランスが難しく、低温定着性を改善させようとする、トナー保存性が低下したり、樹脂強度が低下し、現像機内で微粉の発生が著しくなり、カブリが出易くなるという別種の問題を引き起こすものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の欠点を改良しようとするもので、耐オフセット性、低温定着性及び保存性のいずれも良好に保持させ、且つ、現像機内で微粉の発生によるカブリを発生させないトナー用樹脂組成物及びトナーを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 請求項1記載の発明のトナー用樹脂組成物は、脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロックと、脂環族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロックとを分子内に含有する重量平均分子量 $3 \times 10^3 \sim 5$

×10⁴のポリエステルブロック共重合体を主成分とするものである。
【0010】請求項2記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1記載の発明のトナー用樹脂組成物においては、脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロック成分10～55モル%と、脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロック成分90～45モル%とを含有するポリエステルブロック共重合体からなるものである。
【0011】請求項3記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1又は2記載の発明のトナー用樹脂組成物において、上記ジカルボン酸として無水フタル酸を含有しているものである。
【0012】請求項4記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1～3のいずれかに記載の発明のトナー用樹脂組成物において、ガラス転移点が50℃以上であり、軟化点が120℃以下であるものである。
【0013】請求項5記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1～4のいずれかに記載の発明のトナー用樹脂組成物に、ジオール成分としてビスフェノールA誘導体を含有していない炭素ポリエステル重合体を配合しているものである。
【0014】請求項6記載の発明のトナーは、請求項1～5のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物を含有しているものである。
【0015】本発明で用いられる脂肪族ジオールは、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,2-ジメチルプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。
【0016】上記脂肪族ジオールは、特に限定されるものではないが、例えば、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。
【0017】上記ジカルボン酸類とは、2価のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルであり、特に限定されるものではないが、例えば、フタル酸、テフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクタカルボク酸、シクロヘキサジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸及びこれらの酸無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。中でも、無水フタル酸は、エステル化反応の進み易さやガラス転移点(T_g)の低下を抑え得る点で好適に用いられる。
【0018】本発明で用いられる脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロック(以下、

点)の温度を意味するものである。
【0024】

* 表1

項 目	条 件
測定機	高化式フローマスター (島津製作所CFT-500型)
測定試料	1.00g (直径φ1.15mmのJIS標準試料棒)
測定速度	20 Kg/cm ²
オリフィス	1 mmφ × 1 mm
予熱温度	40℃(トナー用樹脂組成物の場合80℃)
予熱時間	5分
チャート速度	20 mm/min
圧入速度	1.0 cm/min
昇温速度	6±0.5 °C/min

【0025】上記軟化点は、後述する着色料として用いられる染料の複合等によって異なり、フルカラートナー用樹脂組成物においては、更に好ましくは120℃であり、モノクロカラートナー用樹脂組成物においては、フルカラートナー用樹脂組成物より若干高温寄りの130℃以下であることが好ましいのである。

【0026】上記ポリエステルブロック共重合体には、ジオール成分としてビスフェノールA誘導体を含有していない炭素ポリエステル重合体(以下、炭素ポリエステル重合体と略称する)が配合してトナー用樹脂組成物を調製することが好ましい。勿論、着色料として用いられる後述する染料の複合等によっては、炭素ポリエステル重合体の配合の必要がない場合もあるが、特にモノクロトナー用樹脂組成物には、上記炭素ポリエステル重合体の配合によって耐オフセット性を顕著に改善することができる。

【0027】上記炭素ポリエステル重合体は、内分泌攪乱物質の疑いがあるビスフェノールA誘導体を排除するものであり、例えば、3価以上のカルボン酸類及び/又は3価以上のアルコールと、ジカルボン酸類及びジオールとを常法により縮重合させ、ジソシアネートとを常法により縮重合させた後、ジソシアネート化合物やエポキシ化合物等の架橋物を反応させて得られるものである。
【0028】上記炭素ポリエステル重合体のフロウ軟化点は、余り高いと、定着性が低下し、余り低いと耐オフセット性の改善効果が現出しないので、好ましくは120～200℃である。又、上記炭素ポリエステル重合体のガラス転移点(T_g)は、余り低いと保存性が低下するので、好ましくは50℃以上である。
【0029】上記ポリエステルブロック共重合体に対する炭素ポリエステル重合体の配合量は、モノクロトナー用樹脂組成物の場合、炭素ポリエステル重合体の配合量が余り高いと定着性が低下し、余り低いと耐オフセ

ット性の改善効果が現出しないので、ポリエステルブロック共重合体20～90重量%に対して、炭素ポリエステル重合体80～10重量%であることが好ましく、フルカラートナー用樹脂組成物の場合、若干量の炭素ポリエステル重合体の含有によって耐オフセット性の改善効果が認められるが、余り多量に配合されると、かえって定着性を低下させるので、ポリエステルブロック共重合体100～80重量%に対して、炭素ポリエステル重合体0～20重量%であることが好ましい。

【0030】本発明のトナー用樹脂組成物は、本発明の目的を達成し得る範囲内で、スチレン-アクリル樹脂等のビニル系共重合樹脂、エポキシ樹脂、クレタクリル樹脂等のポリエステルブロック共重合体に対する炭素ポリエステル重合体以外の樹脂が含有されてもよい。尚、上記ビニル系共重合体は、炭素構造をとっていてもよい。

【0031】又、本発明のトナー用樹脂組成物には、更に、脂肪族アミド、ビス脂肪族アミド、金属石鹸、パラフィン等が添加されてもよい。

【0032】本発明のトナーの製造方法は特に限定されないが、通常、樹脂組成物中に、離型剤、着色剤、電荷制御剤、更に必要に応じて、磁性トナー用磁性粉、流動性改善剤として珪水性シリカ等を分散混合し、乾燥・混練した後粉砕して製造される。尚、上記離型剤は、樹脂組成物の重合時に分散させておいてもよい。

【0033】上記離型剤としては、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス等のオレフィン系ワックスやパラフィンワックスなどが挙げられる。上記着色剤としては、例えば、カーボンブラック、アニリンブラック、フタロシアニンブルー、キノリンイエロー、ラングブラック、ローダミン-B、キナクリドン等が挙げられ、通常、樹脂組成物100重量部に対して1～10重量部添加される。

【0034】上記電荷制御剤には、正帯電用と負帯電用との2種類がある。上記正帯電用電荷制御剤としては、

樹脂組成物	定着性 (定着温度) (℃)	面付け性	定着表面 特性(光沢)	面 質 (μm)	保存性	透明性
例 1 7 [※] 共重合体①	125	○	○	○	○	○
例 2 7 [※] 共重合体②	127	○	○	○	○	○
例 3 7 [※] 共重合体③	143	○	×	○	○	×
例 4 7 [※] 共重合体④	134	○	○	○	○	○
例 5 7 [※] 共重合体⑤	153	○	×	○	○	×
例 6 7 [※] 共重合体⑥	112	×	○	×	×	○
例 7 7 [※] 共重合体⑦	139	○	○	○	○	○

【0052】表3より明らかなように、実施例1及び2のトナーは、低温でも良好な定着性を示すにも拘らず、耐オフセット性、保存性にも優れており、且つ、カブリも発生せず、ハーフトーンの再現性の因子となる透明性にも優れるものであって、単にこれらの諸性能のバランスが良好に保たれているに止まらず、高品質なものであることが判る。これに対して、比較例4のトナーは、低温で良好な定着性を示すが、耐オフセット性、保存性が悪く、且つ、カブリも発生もあって良好な画質は得られないものであり、比較例1及び3のトナーは、定着性が余り良くなく、ハーフトーンの再現も余り良くないものである。比較例2のトナーは、若干定着温度が高いものではあったが、幸うじて従来のランダム共重合体からなるポリエステル樹脂を結着材として用いた比較例5のトナー共重合体であった。

【0053】(モノクロトナー用樹脂組成物の製造)

(実施例3、4及び比較例6～10)

ポリエステルプロパグ共重合体の調製に用いたものと同一に縮重合装置を用い、表4に示される配合組成で、表4に示されるジカルボン酸(テレフタル酸(TPA))、ジオール類(エチレングリコール(EG)、ジエチレングリコール(DEG)、トリエチレングリコール(TEG)、1,3-プロピレングリコール(PG)、ネオペンチルグリコール(NPGL))及び3価のカルボン酸(1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(無水)(TMA))及びエステル化縮合性炭酸(実施例1と同じ)を仕込み、ポリエステルプロパグ共重合体と同様に縮重合装置を用いて縮重合装置を調製した。得られた炭酸ポリエステル樹脂のフロー軟化点及びガラス転移点を表4に併せて示した。

【0054】

【表4】

	配合組成 (モル%)				物性	
	ジカバリン酸	ジオール	3価のジカバリン酸	触媒	フー化点 (°C)	ガラス転移点 (°C)
架橋*1:エポキシ	TPA 100	PG 82	TEG 18	DBTO 0.01	143.2	62.5
架橋*1:エポキシ	TPA 100	DEC 75	DEC 25	DBTO 0.01	136.5	60.1
架橋*1:エポキシ	TPA 100	EG 40, PG 50, TEG 10	TEG 10	DBTO 0.01	128.4	58.2

【0055】得られた炭酸ポリエステル樹脂に、先に得られたポリエステルプロパグ共重合体①～⑦及びポリエステルランダム共重合体の、表5に示される配合組成(20合し、150℃で溶融混練した後、ジェントミルで粒径約10μmに粉砕し、これに疎水性シリカ(日本アエロジル社製、商品名「R972」)0.3重量%を添加混合した後、常圧で2時間、減圧で1時間脱溶剤してモノクロトナー用樹脂組成物を得た。

【0056】(モノクロトナーの製造)

- ・モノクロトナー用樹脂組成物 100重量部
- ・クロム金染料(オリエント化学工業社製、商品名「F-100S-34」) 1.5重量部
- ・カーボンブラック(三菱化学社製、商品名「MA-100」) 6.5重量部
- ・ポリプロピレンワックス(三洋化成社製、商品名「T-33-460P」) 4.0重量部

【0058】上記実施例3、4及び比較例6～10で得られたモノクロトナー用樹脂組成物及びこれらを用いたモノクロトナーの性能を評価するため、下記項目について、下記の方法に従って測定し、得られた結果をそれぞれ表5及び表6に示した。

【0059】(1) 定着性 (定着温度)
得られたトナー6.5重量部を乾燥約50～80μmの鉄粉キャリアー9.3重量部とを混合して現像剤を作ったこと、及び試験に用いた電子写真複写機としてコニカ製の「7050」を試験用に改修したものを用いたこと以外、フルカラートナーと同様に最低定着温度を測定した。最低定着温度の判定方法としては、複写材として、タイプライター用砂消しゴムに替えて綿パッドを用いて複写し、下式(1)で得られる定着強度が85%もしくはこれ以上の値となる定着温度を定着温度とした。尚、式(1)中の画像濃度は、マクベス社製の鮮度計「RD-914」を使用した。

【0060】(2) 耐オフセット性
電子写真複写機の固定着ローラの表面温度を高温部と低温部の双方に段階的に変化させて、上記定着画像を有する転写紙のトナー像の定着を行って複写物を得た。上記転写時に、複写紙の余白部分にトナーによる汚れの発生がある、高温部と低温部の境界温度を測定し、上記汚れの発生がない温度領域を非オフセット温度域とし、この温度領域の幅を非オフセット温度域とした。

【0061】(3) 保存性
フルカラートナーと同じ方法で試験を行い、同じ基準で評価した。

【0062】(4) 画質 (カブリの有無)
フルカラートナーと同じ方法で観察し、同じ基準で評価した。

【0063】

【表5】

	配合組成 (重量部)	物性	
		70-軟化点 (°C)	ガラス転移点 (°C)
実施例3	8'- α - β 共重合体 架橋8'- α - β 70 30	120.7	62.2
実施例4	8'- α - β 共重合体② 架橋8'- α - β 60 40	122.1	59.4
比較例6	8'- α - β 共重合体③ 架橋8'- α - β 70 30	131.6	71.4
比較例7	8'- α - β 共重合体④ 架橋8'- α - β 60 40	126.8	57.5
比較例8	8'- α - β 共重合体⑤ 架橋8'- α - β 60 40	132.9	67.3
比較例9	8'- α - β 共重合体⑥ 架橋8'- α - β 70 30	111.7	49.1
比較例10	8'- α - β 共重合体⑦ 架橋8'- α - β 70 30	129.1	62.4

[0064]

[表6]

	架橋7777 温度 (°C)	架橋7777 温度 (°C)	架橋7777 温度 (°C)	架橋7777 温度 (°C)
実施例3	100.1~230.1	130.1	131	○
実施例4	100.1~230.1	130.1	132	○
比較例6	106 ~230.1	124.1	144	○
比較例7	100.1~230.1	130.1	139	○
比較例8	113 ~230.1	117.1	145	○
比較例9	100.1~230.1	130.1	127	×
比較例10	103 ~230.1	127.1	141	○

【0065】表6より明らかなように、実施例3及び4のトナーは、低温でも良好な定着性を示し、耐オフセット性、保存性にも優れており、且つ、カブリも発生せず、これらの諸性能のバランスが良好に保持されて高品質なものであることが判る。これに対して、比較例6～10のトナーは、いずれも相対的に高い定着温度を示し、比較例9のトナーは、定着温度は低い、保存性及びカブリの発生等面質が悪く、使用に供し得ないものであることが判る。

[0066]

【発明の効果】本発明のトナー用樹脂組成物は、上述のように構成されているので、着色料の染着等を強固に結着させると共に、強靱なトナー塗膜を形成し、複写紙

に強固に塗着し得るものであり、熱や機械的摩擦によって微粉化して周囲や複写紙を汚染したり、粘着性によって複写紙を無用に汚染することのないものである。

【0067】本発明のトナーは、上述のように構成されているので、低温でも良好な定着性を示すにも拘らず、耐オフセット性、保存性にも優れており、且つ、カブリも発生せず、ハーフトーンの再現性も良好であって、単にこれらの諸性能のバランスが良好に保持されているに止まらず、いずれの性能も高品質なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のトナー用樹脂組成物の物性解析用フローチャートである。

[図1]

